

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 108-209066

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

C09D175/06

C09D175/06

C09D 5/00

(21)Application number : 07-018983

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.1995

(72)Inventor : ODA HIROAKI  
SHIMAKAWA MOTOMI  
ISAKA HISASHI  
MATSUMOTO NAOJI

## (54) AQUEOUS COATING MATERIAL FOR MIDDLE COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject coating material consisting of a specific polyester resin, a block polyisocyanate and water as major components, excellent in chipping resistances and useful for multiple layered coated films.

CONSTITUTION: This aqueous coating material for middle coating comprises (A) a polyester resin, (B) one or more kinds of blocked polyisocyanates selected from the polymer of an aliphatic polyisocyanate and the adduct to the polymer and the adduct to an aliphatic polyisocyanate and (C) water, and preferably having 0.5-1.5mol, more preferably 0.8-1.2mol blocked polyisocyanate group of the component B based on the 1mol hydroxy group in the component A. It is preferable that the component A is one or more kinds of compounds selected from a lactone modified polyester resin and a polyether-polyester resin and has approximately 10000-20000 weight averaged molecular weight, approximately 80-150 hydroxyl group value and approximately 20-40 acid value. Also, the component B does not preferably contain a cycloaliphatic or an aromatic polyisocyanate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-209066

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 175/06	PHQ			
5/00	PHV			

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平7-18983

(22) 出願日 平成7年(1995)2月7日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社  
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 小田 浩明

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 島川 幹巨

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 井坂 尚志

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性中塗塗料

(57) 【要約】

(A) ポリエステル樹脂、(B) 脂肪族ポリイソシアネートの多量体、該多量体のアダクト物および脂肪族ポリイソシアネートのアダクト物から選ばれた1種以上のポリイソシアネートのブロック化物および(C) 水を主成分とすることを特徴とする水性中塗塗料。

【目的】 本発明は、耐チップング性にすぐれた水性中塗塗料に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリエステル樹脂、(B) 脂肪族ポリイソシアネートの多量体、該多量体のアダクト物および脂肪族ポリイソシアネートのアダクト物から選ばれた1種以上のポリイソシアネートのブロック化物および(C) 水を主成分とすることを特徴とする水性中塗塗料。

【請求項2】 (A) ポリエステル樹脂が、ラクトン変性ポリエステル樹脂およびポリエーテルポリエステル樹脂から選ばれた1種以上である請求項1に記載の水性中塗塗料。

【請求項3】 (A) ポリエステル樹脂が、重量平均分子量が約5,000～約30,000、水酸基価が約50～約200、そして酸価が約10～約50の範囲内に含まれるものである請求項1に記載の水性中塗塗料。

【請求項4】 (A) ポリエステル樹脂が、重量平均分子量が約10,000～約20,000、水酸基価が約80～約150、そして酸価が約20～約40の範囲内に含まれるものである請求項1に記載の水性中塗塗料。

【請求項5】 (B) のポリイソシアネートには、脂環族および芳香族のポリイソシアネート化合物を含まない請求項1に記載の水性中塗塗料。

【請求項6】 硬化塗膜のガラス転移温度が、(A) 成分と(B) 成分とからなる塗膜に基いて、0～70℃の範囲内に含まれている請求項1に記載の水性中塗塗料。

【請求項7】 硬化塗膜のガラス転移温度が、(A) 成分と(B) 成分とからなる塗膜に基いて、30～50℃の範囲内に含まれている請求項1に記載の水性中塗塗料。

【請求項8】 (A) 成分の水酸基1モルあたり、(B) 成分のブロックイソシアネート基が0.5～1.5モルの範囲内である請求項1に記載の水性中塗塗料。

【請求項9】 (A) 成分の水酸基1モルあたり、(B) 成分のブロックイソシアネート基が0.8～1.2モルの範囲内である請求項1に記載の水性中塗塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐チップング性にすぐれた水性中塗塗料に関する。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】 走行中の自動車外板部に小石などが衝突して、該外板部の塗膜が局部的に剥離する、いわゆるチップング現象が多く発生している。このチップングを防止するために、例えば、カチオン電着塗膜、中塗塗膜および上塗塗膜からなる複層塗膜において、該電着塗膜と中塗塗膜との層間にチップングブライマー塗膜を設けることが提案されている。

【0003】 しかしながら、この方式では耐チップング性は向上するが、塗装工程が増加するので好ましくなかった。さらに、仕上り外観も低下することがある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は耐チップング性のすぐれた水性中塗塗料を開発することであり、その結果、チップングブライマーを使用することなしに、電着塗膜、中塗塗膜および上塗塗膜からなる複層塗膜の耐チップング性を改良することが可能になった。本発明の水性中塗塗料の特徴は、特定のポリエステル樹脂およびブロックポリイソシアネートを使用することにある。

【0005】 すなわち、本発明は、(A) ポリエステル樹脂、(B) 脂肪族ポリイソシアネートの多量体、該多量体のアダクト物および脂肪族ポリイソシアネートのアダクト物から選ばれた1種以上のポリイソシアネートのブロック化物および(C) 水を主成分とすることを特徴とする水性中塗塗料に関する。

【0006】 以下に、本発明の水性中塗塗料を構成する各成分について具体的に説明する。

(A) ポリエステル樹脂：1分子中に水酸基およびカルボキシル基を併存するポリエステル樹脂が使用でき、特に下記の(A-1)、(A-2)および(A-3)から選ばれた1種以上を使用することが好ましい。

【0007】 (A-1)：2価以上の多価アルコールと2価以上の多価カルボン酸とを反応させてなる水酸基含有ポリエステル樹脂(A-1a)に、酸無水物(A-1b)を半エステル化反応させてカルボキシル基を導入してなるポリエステル樹脂。

【0008】 (A-2)：2価以上の多価アルコールと2価以上の多価カルボン酸を反応させてなるポリエステル樹脂(A-2a)に、ラクトンおよび(または)ラクタム(A-2b)を反応させて側鎖末端に水酸基を導入してなるポリエステル樹脂。

(A-3)：2価以上の多価アルコール(A-3a)、2価以上の多価カルボン酸(A-3b)およびポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネートおよびポリウレタンから選ばれた水酸基含有樹脂(A-3c)を反応させてなる水酸基を少なくとも2個有するポリエステル樹脂(A-3d)に酸無水物(A-3e)を半エステル化反応せしめて水酸基およびカルボキシル基を有するポリエステル樹脂。

【0009】 本発明では、(A) 成分としては、上記のうち(A-2)および(A-3)を使用することが好ましい。

【0010】 (A-1) の調製方法：これは、2価以上の多価アルコールと2価以上の多価カルボン酸とを反応させてなる水酸基含有ポリエステル樹脂(A-1a)に、酸無水物(A-1b)を半エステル化反応させてカルボキシル基を導入してなるポリエステル樹脂である。

【0011】 まず、(A-1a) の調製に使用される多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物である。このうち1分子中に2個の水酸基を有する

2価アルコールとしては例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ジブロムネオペンチルグリコール、アリルグリシジルエーテルなどがあげられ、また1分子中に3個以上の水酸基を有するアルコールとしては、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリトリット、ジペンタエリトリットなどがあげられる。これらの多価アルコールの分子量は500以下、特に300以下が好ましい。

【0012】また(A-1a)の調製に使用する多価カルボン酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物である。このうち、1分子中に2個のカルボキシル基を有するジカルボン酸として例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ヘット酸およびこれらの無水物などがあげられ、また1分子中に3個以上のカルボキシル基を有する化合物としては、例えばトリメリット酸やピロメリット酸などがあげられる。これらの多価カルボン酸の分子量は500以下、特に300以下の範囲内が好ましい。

【0013】水酸基含有ポリエステル樹脂(A-1a)は、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを通常の条件でエステル化反応させることによって調製でき、1分子中に2個以上の水酸基を有しており、その重量平均分子量は5,000~30,000、特に10,000~20,000、水酸基価は50~200KOHmg/g、特に80~150KOHmg/gの範囲が好ましい。

【0014】ついて、該(A-1a)の水酸基に反応せしめる酸無水物(A-1b)は、該(A-1a)の調製に使用する上記多価カルボン酸無水物から選ばれた1種以上が使用できる。これを(A-1a)が有している水酸基の一部に通常の方法で半エステル化反応させてカルボキシル基を導入することによって、(A-1)が得られる。

【0015】かくして得られる(A-1)の重量平均分子量は5,000~30,000、特に10,000~20,000、水酸基価は50~200KOHmg/g、特に80~150KOHmg/g、酸価は10~50KOHmg/g、特に20~40KOHmg/gの範囲が好ましい。

【0016】(A-2)の調製方法：これは、2価以上の多価アルコールと2価以上の多価カルボン酸を反応させてなるポリエステル樹脂(A-2a)の水酸基に、ラクトンおよび(または)ラクタム(A-2b)を反応させて側鎖末端に水酸基を導入してなるポリエステル樹脂である。

【0017】(A-2a)は、上記(A-1a)成分の調製で例示した多価アルコールおよび多価カルボン酸を用いて通常の条件でエステル化反応させることによって調製でき、1分子中に2個以上の水酸基およびカルボキシル基を有しており、その重量平均分子量は5,000~30,000、特に10,000~20,000、水酸基価は50~200KOHmg/g、特に80~150KOHmg/gの範囲が好ましい。

【0018】(A-2)は、該(A-2a)の水酸基にラクトンおよび(または)ラクタム(A-2b)を反応させることによって得られる。

【0019】該(A-2b)において、ラクトン類は環内にエステル結合を有する環状化合物であり、例えば $\alpha$ -ラクトン、 $\beta$ -ラクトン、 $\gamma$ -ラクトン、 $\delta$ -ラクトン、 $\epsilon$ -ラクトンなどの3~7員環のものが使用でき、ラクタム類は環内にCONH-などの原子団を含む環状化合物であり、例えば $\beta$ -ラクタム、 $\gamma$ -ラクタム、 $\delta$ -ラクタムなどがあげられ、これらのラクトンおよびラクタムから選ばれた1種以上が使用できる。

【0020】(A-2a)と(A-2b)との反応は、(A-2a)の一部もしくは全部の水酸基に(A-2b)を開環反応せしめて、側鎖〔(A-2b)〕の末端に水酸基が生成する。

【0021】かくして得られる(A-2)の重量平均分子量は5,000~30,000、特に10,000~20,000、水酸基価は50~200KOHmg/g、特に80~150KOHmg/g、酸価は10~50KOHmg/g、特に20~40KOHmg/gの範囲が好ましい。

【0022】(A-3)の調製方法：これは、2価以上の多価アルコール(A-3a)、2価以上の多価カルボン酸(A-3b)およびポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネートおよびポリウレタンから選ばれた水酸基含有樹脂(A-3c)を反応させてなる水酸基を少なくとも2個有するポリエステル樹脂(A-3d)に、酸無水物(A-3e)をハーフエステル化反応せしめることによって得られ、このものは1分子中に水酸基およびカルボキシル基を有している。

【0023】ポリエステル樹脂(A-3)の調製に使用される多価アルコール(A-3a)および多価カルボン酸(A-3b)としては、上記(A-1a)で例示したものがあげられる。これらの(A-3a)および(A-3b)の分子量は300以下、特に200以下の範囲内が好ましい。

【0024】(A-3c)は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネートおよびポリウレタンから選ばれた水酸基含有樹脂である。これらは、原則として、水酸基を両末端にのみ有していることが好ましい。まず、ポリエステル樹脂は2価アルコールとジカルボン酸とのエステル化物が好ましく、2価アルコールおよびジカルボン酸としては上記したものが使用できる。ポリ



カプロラクトンもポリエステル樹脂として使用できる。また、ポリエーテル樹脂は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラメチレンオキサイド、ビスフェノールなどから選ばれた1種または2種以上のポリエーテル化合物があげられる。また、ポリウレタンポリオールは上記2価アルコールおよびポリエステルジオールなどのポリオール類とジイソシアネート化合物とを水酸基が過剰になるような割合で反応させて得られるものである。これらの(A-3c)の重量平均分子量は300以上、特に500~2,000の範囲内が好ましい。

【0025】ポリエステル樹脂(A-3d)は、上記(A-3a)、(A-3b)および(A-3c)を通常のエステル化反応させることによって得られる、その重量平均分子量は5,000~30,000、特に10,000~20,000、水酸基価は50~200KOHmg/g、特に80~150KOHmg/gの範囲内が好ましい。

【0026】(A-3)は該ポリエステル樹脂(A-3d)に酸無水物(A-3e)をハーフエステル化反応せしめてカルボキシル基を導入することによって得られる。使用できる酸無水物(A-3e)および(A-3d)とのハーフエステル化反応は上記(A-1)で説明したものが準用できる。

【0027】かくして得られる(A-3)に関し、重量平均分子量は5,000~30,000、特に10,000~20,000、水酸基価は50~200KOHmg/g、特に80~150KOHmg/g、酸価は10~50、好ましくは20~40の範囲内が好ましい。

【0028】本発明で使用する該(A)成分は1分子中に水酸基およびカルボキシル基を併存するポリエステル樹脂であり、これを(C)水に溶解もしくは分散させるにあたり、あらかじめ該カルボキシル基を塩基性化合物で中和しておくことが好ましい。

【0029】塩基性化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノールなどの第1級モノアミン；ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-またはiso-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；ジメチルエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノールなどの第3級モノアミン；ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミンなどのポリアミン；などがあげられる。

【0030】該塩基性化合物を(A)成分のカルボキシル

ル基の一部もしくは全部に反応させることによって中和が行われ、水に対する溶解性または分散性が付与される。

【0031】(B)ブロックポリイソシアネート化合物：本発明では、(B-1)脂肪族ポリイソシアネートの多量体、(B-2)該(B-1)のアダクト物および(B-3)脂肪族ポリイソシアネートのアダクト物から選ばれた1種以上のポリイソシアネートのブロック化合物を使用する。

【0032】本発明でこれら以外のポリイソシアネート、例えば脂環族および芳香族のポリイソシアネート化合物を使用すると耐チップ性などが十分でなく本発明の目的が達成されないのが好ましくない。

【0033】(B-1)は脂肪族ポリイソシアネートの多量体である。該多量体を調製するために使用する脂肪族ポリイソシアネートは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する脂肪族系化合物(脂環族は除く)であって、例えば、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどのイソシアネート基を除く炭素数が2~12の脂肪族ポリイソシアネートがあげられる。該多量体(B-1)としては、これらから選ばれた1種以上の脂肪族ポリイソシアネートを用いて通常の方法で2~5量体にしたものが使用できる。

【0034】(B-2)は該(B-1)の遊離イソシアネート基に活性水素含有化合物を反応させてなり、その分子中には2個以上の遊離イソシアネート基を有している。該活性水素含有化合物は1分子中に2個以上の水酸基、アミノ基などを有する化合物が好ましい。水も使用できる。具体的には、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス-(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、グリセリンなどのポリオール類；トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス-(3-アミノプロピル)エタン、1,4-ジアミノブタン、イミノビスプロピルアミン、1,3-ビス-(3-アミノプロピル)2,2-ジメチルプロパン、 $\alpha$ - $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコールエーテル、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、イミノビスプロピルアミンなどのポリアミン類；などがあげられる。(B-1)成分と活性水素含有化合物との反応は通常条件で行え、その生成物1分子中には2個以上の遊離イソシアネート基が有していることが必要である。

【0035】(B-3)成分は、脂肪族ポリイソシアネートのアダクト物であって、これらの各成分は上記(B-1)および(B-2)で例示したものが使用でき、これらの反応も通常条件で行える。そして、得られた

(B-3) 成分もその 1 分子中に 2 個以上の遊離イソシアネート基を有していることが必要である。

【0036】そして、上記 (B-1)、(B-2) および (B-3) の遊離イソシアネート基をブロックするためのブロック剤としては既知のものが使用でき、アルコール系、フェノール系、オキシム系、アミノ系、イミド系、アミド系、ラクタム系、ジカルボニル化合物系などがあげられる。これらのブロック剤を用いて系中の遊離イソシアネート基のすべてもしくは殆どをブロック（閉鎖）する。このブロック剤は、本発明の水性中塗塗料の塗膜を硬化させるために加熱し所定温度になると、該ブロック剤が解離し、イソシアネート基が再生されて上記 (A) 成分の水酸基と反応して架橋硬化するのである。

【0037】本発明の水性中塗塗料は上記した (A) 成分と (B) 成分とを水 (C 成分) 中で均一に混合分散せしめることによって得られる。該両成分の割合は目的に応じて任意に選択できるが、通常、(A) 成分の水酸基 1 モルあたり、(B) 成分のブロックイソシアネート基 0.5~1.5 モル、特に 0.8~1.2 モルの範囲内が好ましい。(B) 成分の水中への分散方法は特に制限されない。

【0038】また、本発明の水性中塗塗料によって形成された硬化塗膜のガラス転移温度は、上記した (A) 成分と (B) 成分とからなる塗膜に基いて、0~70℃、特に 30~50℃の範囲内に含まれていることが望ましい。塗膜のガラス転移温度は該 (A) 成分および (B) 成分の組成、使用割合などによって容易に調整できる。

【0039】本発明の水性中塗塗料には、上記 (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分に加え、さらに硬化触媒、着色顔料、体質顔料、表面調整剤、ワキ防止剤などを必要に応じて配合することができる。このうち、硬化触媒としては錫オクトエート、ジブチル錫ジラウレート、マンガン、コバルト、鉛、ビスマス錫酸塩、鉛錫酸塩、ジルコニウムオクトエート、ジブチル錫-ビス-*o*-フェニルフェニレン、ジブチル錫-S、S-ジブチルジチオカーボネート、トリフェニルアンチモニーシクロライド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレートメルカプチド、トリエチレンジアミン、ビスマスステアレート、鉛ステアレート、ジメチル錫シクロライドなどが好ましい。これらの硬化触媒は 1 種または 2 種以上使用でき、その配合量は上記 (A) 成分と (B) 成分との合計重量固形分 100 重量部あたり、0.1~10 重量部の範囲が適している。

【0040】本発明の水性中塗塗料の塗膜は、カチオン電着塗料塗膜などの下塗塗膜と上塗塗膜との層間に設けることが好ましい。かかるカチオン電着塗料塗膜などの下塗塗膜および上塗塗膜は既知のものが使用できる。そして、これらの 3 層からなる塗装系において、3 コート 1 ベイク方式、3 コート 2 ベイク方式、3 コート 3 ベイ

ク方式のいずれの方式であっても差支えない。このうち該水性中塗塗料の塗装膜厚は硬化塗膜に基いて約 5~約 80  $\mu$ 、特に 15~約 35  $\mu$  の範囲が適している。また、該水性中塗塗料の塗装膜は、(B) 成分のブロック剤の解離温度以上に加熱することにより架橋反応して硬化するが、通常約 100~約 200℃、特に約 120~約 160℃に加熱して硬化させることが好ましい。

【0041】

【発明の効果】

1. 本発明の中塗塗料を塗装してなる下塗塗膜、中塗塗膜および上塗塗膜からなる複層塗膜は耐チッピング性が顕著にすぐれており、従来のチッピングプライマーが不要になった。

【0042】2. チッピングプライマーが不要であるために、塗装工程が簡素化できた。

【0043】3. 複層塗膜の上塗塗膜面の平滑性、鮮映性、光沢などがすぐれている。

【0044】次に、本発明に関する実施例および比較例について説明する。なお、部および%はいずれも原則として重量に基いている。

【0045】I 試料の調製

(A) ポリエステル樹脂の製造

(1) ネオペンチルグリコール 348 部、トリメチロールプロパン 150 部、アジピン酸 128 部および無水フタル酸 435 部を反応容器に入れ、220℃で 5 時間反応させたのち、無水トリメリット酸 42 部添加し、160℃で 1 時間反応させた。さらに、この反応物に  $\epsilon$ -カプロラクトン 88 部およびドデシルベンゼンスルホン酸 1 部を加え、150℃で 3 時間反応させて、重量平均分子量約 12,000、酸価 25、水酸基価 110 のポリエステル樹脂を得た。

【0046】(2) ネオペンチルグリコール 272 部、トリメチロールプロパン 136 部、アジピン酸 232 部、無水フタル酸 296 部およびポリウレタンジオール（注 1）240 部を反応容器に入れ、220℃で 5 時間反応させたのち、無水トリメリット酸 28 部添加し、160℃で 1 時間反応させて、重量平均分子量約 10,000、酸価 25、水酸基価 110 のポリエステル樹脂を得た。

【0047】（注 1）ポリウレタンジオール：キングインダストリー製、商品名「FLEXOREZ UD-320-100」（数平均分子量は約 1,000~1,500）

II 実施例および比較例

実施例 1

ポリエステル樹脂 (1) 1,000 部（固形分量として、以下同様）、ジメチルアミノエタノール（注 2）40 部、脂肪族系 6 官能型ブロックポリイソシアネート化合物（注 3）410 部、すず触媒（注 4）14 部、チタン白顔料（注 5）1,400 部およびカーボンブラック

(注6) 20部を脱イオン水1, 800部に混合分散して水性中塗り塗料を得た。

【0048】(注2) ジメチルアミノエタノール：日本乳化剤(株)製、商品名、「アミノアルコール 2Mabs」

(注3) 脂肪族系6官能型ブロックポリイソシアネート化合物：ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体のアダクト物(6官能)のブロックポリイソシアネート化合物。

【0049】(注4) すず触媒：ジブチル錫ジラウレート 10

(注5) チタン白顔料：「テイカ JR602」、商品名、テイカ製。

【0050】(注6) カーボンブラック：三菱化学(株)製、商品名、「三菱カーボンブラックM-100」

#### 実施例 2

ポリエステル樹脂(1) 1, 000部、ジメチルアミノエタノール(注2) 40部、脂肪族系3官能型ブロックポリイソシアネート化合物(注7) 410部、すず触媒 20  
(注4) 14部、チタン白顔料(注5) 1, 400部およびカーボンブラック(注6) 20部を脱イオン水1, 800部に混合分散して水性中塗り塗料を得た。

【0051】(注7) 脂肪族系3官能型ブロックポリイソシアネート化合物：ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体のブロック化合物、武田薬品工業(株)製、商品名、「タケネートWB-720」

#### 実施例 3

ポリエステル樹脂(2) 1, 000部、ジメチルアミノエタノール(注2) 40部、脂肪族系6官能型ブロック 30  
ポリイソシアネート化合物(注3) 410部、すず触媒(注4) 14部、チタン白顔料(注5) 1, 400部およびカーボンブラック(注6) 20部を脱イオン水1, 800部に混合分散して水性中塗り塗料を得た。

#### 【0052】実施例 4

ポリエステル樹脂(2) 1, 000部、ジメチルアミノエタノール(注2) 40部、脂肪族系3官能型ブロック 30  
ポリイソシアネート化合物(注7) 410部、すず触媒(注4) 14部、チタン白顔料(注5) 1, 400部お

よびカーボンブラック(注6) 20部を脱イオン水1, 800部に混合分散して水性中塗り塗料を得た。

#### 【0053】比較例 1

ポリエステル樹脂(1) 1, 000部、ジメチルアミノエタノール(注2) 40部、メラミン樹脂(注8) 300部、チタン白顔料(注5) 1, 400部およびカーボンブラック(注6) 20部を脱イオン水1, 800部に混合分散して水性中塗り塗料を得た。

【0054】(注8) メラミン樹脂：三井サイアナミド製、商品名、「サイメル303」、メタノール変性メラミン樹脂。

#### 【0055】比較例 2

ポリエステル樹脂(2) 1, 000部、ジメチルアミノエタノール(注2) 40部、芳香族3官能型ブロックイソシアネート化合物(注9) 410部、すず触媒(注4) 14部、チタン白顔料(注5) 1, 400部およびカーボンブラック(注6) 20部を脱イオン水1, 800部に混合分散して水性中塗り塗料を得た。

【0056】(注9) 芳香族3官能型ブロックイソシアネート化合物：テトラメチルキシリレンジイソシアネートの3量体のブロック化合物、武田薬品工業(株)製、商品名、「タケネートWB-770」

#### III 性能試験結果

ダル鋼板(表面を予めりん酸亜鉛処理してある)にエポキシ樹脂系カチオン電着塗料(「エレクトロン#9800」関西ペイント(株)製、商品名)を電着塗装し(膜厚25 $\mu$ 、硬化塗膜として、以下同様)、170℃で30分加熱硬化させたのち、該電着塗面に上記実施例および比較例で得た水性中塗り塗料をスプレーで膜厚が30~35 $\mu$ になるように塗装し、140℃で30分加熱硬化させた。ついでこの中塗り塗面に上塗り塗料(「アミラックホワイト」関西ペイント(株)製、商品名)をスプレーで膜厚が40 $\mu$ になるように塗装し、140℃で30分加熱硬化させて、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜からなる複層塗膜を形成せしめた。

【0057】かくして得た複層塗膜について性能試験を行い、その結果を表1に示した。

【0058】

【表1】



表1

		実 施 例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
光 沢 (60° グロス)		93	94	93	93	94	94
鮮 映 性		84	85	85	86	75	74
耐チップング性	外 観	○	○	○	○	×	△
	耐塩水性	○	○	○	○	×	△
耐 衝 撃 性		50<	50<	50<	50<	30	40
耐 湿 性	外 観	○	○	○	○	○	○
	付 着 性	○	○	○	○	○	○

## 【0059】試験方法

鮮映性：写像性測定器（IMAGE CLARITY METER：スガ試験機（株）製）で測定した結果である。表中の数字はICM値で0～100の範囲の値をとり、数値の大きい方が鮮映性（写像性）が良く、ICM値が80以上であれば鮮映性が極めて優れていることを示す。

【0060】耐チップング性：Q-G-Rグラベロメーター（Qパネル社製品）を用いて、直径15～20mmの碎石100gを吹き付けエア圧力約4 kg/cm<sup>2</sup>で、-20℃において塗面への吹き付け角度90°で吹き付けた。その後の塗面状態および耐塩水噴霧性を評価した。塗面状態は目視観察し下記の基準で評価した。耐塩水噴霧性は試験片をJIS Z2371によって960時間塩水噴霧を行ったのち、塗面に粘着セロハンテープを貼着し、それを急激に剥がした後の被衝撃部分からの発錆の有無などについて観察した。

【0061】外観の評価基準 ○は上塗り塗面に衝撃キズは僅か認められるが、電着塗膜の剥離は全くない、△\*

\*は上塗塗膜および中塗塗膜に衝撃キズが認められ、電着塗膜の剥離も少しある、×は上塗塗膜および中塗塗膜に衝撃キズが多く認められ、電着塗膜の剥離もかなりある。

【0062】耐塩水噴霧性評価基準 ○は発錆殆どなし、△は発錆少しあり、×は多く発錆。

【0063】耐衝撃性：デュボン式衝撃試験機を使用し、撃芯1/2インチで、塗面を上側にして加重500gの重りを落下させ、塗膜にワレが生じない落下距離（高さcm）を測定した。

【0064】耐湿性：50℃、湿度95%の条件で72時間放置したあとの塗膜の外観および付着性を調べた。

【0065】塗膜外観の評価基準：○は全く異常なし、△はフクレやハガレが少しあり、×はフクレやハガレが多く発生。

【0066】付着性はゴバン目（大きさ1×1mmの升目100個）テープ剥離テストで行い、90個以上ゴバン目塗膜が残存していることを示す。

フロントページの続き

(72)発明者 松本 直次

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内